

Mineralogi dan Mobilitas Unsur pada Lithium dan Logam Tanah Jarang pada Lumpur Sidoarjo (Lusi), Indonesia

Mineralogy and Element Mobility of Lithium and Rare-Earth Elements in Sidoarjo Mud Volcano, Indonesia

Andy Yahya Al Hakim^{1,*}, Komang Anggayana², Teti Indriati³, Budi Sulistijo⁴, Syafrizal⁵, Mohamad Nur Heriawan⁶, Agus Haris Widayat⁷

¹⁻⁷ Earth Resource Exploration Research Group, Faculty of Mining and Petroleum Engineering, Institute of Technology Bandung

Corr Author: ^{*1}andyahya@mining.itb.ac.id, ²komang@mining.itb.ac.id, ³indri@mining.itb.ac.id, ⁴budis@mining.itb.ac.id,

⁵syafrizal@mining.itb.ac.id, ⁶heriawan@mining.itb.ac.id, ⁷haris@mining.itb.ac.id

ABSTRAK

Lumpur Sidoarjo (Lusi) merupakan manivestasi gunung lumpur (*mud volcano*) yang mengeluarkan erupsi sejak Mei 2006 hingga saat ini. Kegiatan penelitian dengan fokus elemen tanah jarang pada Lusi menjadi perhatian karena volume lumpur yang terus bertambah, serta potensi logam yang bernilai ekonomis. Studi ini bertujuan untuk mengetahui mineralogi Lusi berdasarkan studi mikroskopi optik dan elektron, serta konfirmasi dari geokimia untuk memahami kelimpahan unsur. Sampel didominasi seperti kuarsa, Ca-feldspar, mineral filosilikat seperti muskovit. Kaolinit teramati pada semua sampel, merupakan mineral lempung yang dapat menangkap elemen tanah jarang (*rare-earth element*) melalui mekanisme adsorpsi dan substitusi ion. Analisa geokimia menunjukkan kelimpahan unsur lithium pada Lusi mengalami pengayaan sebanyak 3 hingga 5 kali jika dibandingkan dengan kelimpahan unsur di kerak bumi. Terdapat korelasi unsur yang kuat antara unsur lithium ($r > 0,8$) dengan Sr, Rb, Be, K, Cs, diduga terkayakan pada mineral silikat dengan struktur berlapis seperti kaolinit dan muskovit. Unsur *light rare-earth elements* menunjukkan kelimpahan yang lebih tinggi dengan *heavy rare-earth elements*. Lithium merupakan unsur yang menarik untuk dieksplorasi lebih lanjut karena mengalami pengayaan dan kemungkinan berikatan membentuk garam klorida atau mineral lain. Logam tanah jarang, walaupun mengalami pengayaan, dengan kondisi ilmu pengetahuan saat ini bukan merupakan target utama untuk kegiatan eksplorasi lanjutan.

Kata-kata kunci: mineralogi; geokimia, Lumpur Sidoarjo; logam tanah jarang; lithium.

ABSTRACT

The mud volcano, known as Lusi (Lumpur Sidoarjo), began erupting in May 2006. There has been continued interest in exploration focusing on rare earth elements due to huge volumes of Lusi mud and its economic values. This study aims to characterize mineral composition of Lusi mud based on optical and electron microscope, geochemistry of metal and rare earth elements. Silicate minerals, including quartz, Ca-feldspar, as well as phyllosilicate (i.e., muscovite) among the major minerals in mud. Kaolinite can be observed in all sample, may be significant due to its capability to adsorb rare earth elements and direct substitution of exchangeable ion. The Lusi mud are enriched in lithium by a factor of 3 to 5. Lithium has a positive correlation ($r > 0.80$) with Sr, Rb, Be, K, Cs, indicating association of L with clay and phyllosilicate minerals, including kaolinite and muscovite. In the normalised REE diagram, a marked light rare earth elements enrichment relative to the heavy rare earth elements can be observed. Lithium is an interesting element for further exploration as it is enriched and may bind to form lithium chloride salts or other minerals. Rare earth elements, even though they are enriched partially, with the current state of science are not the main targets for further exploration activities.

Keywords: mineralogy, geochemistry, Lusi mud volcano, rare earth elements, lithium.

Submitted: 03-08-2022; Revised: 22-08-2022; Accepted: 28-09-2022; Available Online: 30-09-2022

Published by: Mining Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Lambung Mangkurat

This is an open access article under the CC BY license <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

PENDAHULUAN

Lithium dan logam tanah jarang (LTJ, REE – Rare Earth Elements) adalah logam penting yang digunakan dalam kehidupan modern kita sehari-hari pada peralatan elektronik, seperti pada laptop, tablet, smart phone, industri militer dan pada industri hijau yang terbarukan (misalkan pada kincir angin dan solar PV). Unsur ini juga dimanfaatkan sebagai bahan utama dari peralatan elektronik yang dilengkapi dengan baterai lithium-ion. Berdasarkan [1], sebesar 65% produksi komoditi elemen tanah jarang di dunia dihasilkan oleh China, diikuti oleh Amerika Serikat (13,84%), Australia (8,7%); serta lithium diekspor oleh Australia (54,32%), Chile (25,2%), dan Cina (8,76%). Saat ini Pemerintah

Indonesia sedang aktif melakukan eksplorasi untuk menemukan sumber elemen tanah jarang dan lithium. Hal ini diwujudkan dalam Peraturan Presiden Indonesia Nomor 55 tahun 2019 tentang percepatan program kendaraan bermotor listrik berbasis baterai (*battery electric vehicle*) untuk transportasi jalan.

Lumpur Sidoarjo (Lusi) yang terletak di Dusun Balongnongo, Desa Renokenongo, Kecamatan Porong, Kabupaten Sidoarjo, merupakan salah satu manivestasi gunung lumpur (*mud volcano*). Daerah ini berada 30 km di sebelah selatan Surabaya, Jawa Timur dan telah menghasilkan erupsi yang mengalir sejak 29 Mei 2006 hingga saat ini. Lusi banyak mendapat perhatian dari berbagai peneliti, baik terkait sumber lumpur,

pemanfaatan, maupun dari komposisinya. Terdapat perdebatan terkait asal dari erupsi Sidoarjo: erupsi diinisiasi oleh aktivitas seismik [2,3] atau disebabkan dari blowout selama aktivitas pemboran [4,5].

Lusi juga menjadi salah satu target eksplorasi beberapa peneliti, Balitbang ESDM (Puslitbang tekMIRA), Badan Geologi dengan tujuan untuk mengetahui keterdapatan unsur yang bernilai ekonomis dalam kurun waktu 5 tahun terakhir. [6] menunjukkan bahwa lumpur panas dari Lusi tersusun oleh smektit dari batuserpih yang berasal dari Formasi Kalibeng bagian atas. [7] melakukan pengambilan sampel dengan grid teratur (250 meter), menunjukkan bahwa keterdapatan kelimpahan lithium pada sampel Lumpur Sidoarjo (Lusi) Lapindo berkisar $99\text{--}280\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ ($n=37$), stronsium berkisar antara $256\text{--}610\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$. Logam tanah jarang juga dianalisa, namun beberapa logam tanah jarang (misalkan Dy, Er, Eu, Ho, Lu, Tb, Tm, Yb) berada di bawah deteksi peralatan analitik sehingga tidak terdeteksi. Secara umum, unsur cerium hasil penelitian [7] berkisar antara $27\text{--}101\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$.

Lithium dapat terkandung pada beberapa mineral, seperti pada spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Mineral ini dicirikan oleh kilap kaca, kekerasan Mohs 6,5 dengan warna putih, tak berwarna, merah, hijau hingga ungu. Litium dapat berhubungan dengan endapan pegmatit LCT (Li-Cs-Ta), pegmatit NYF (Nb-Y-F), batuan yang mengalami metasomatism yang melibatkan fluida hidrotermal (contoh Kalahari Mn-field), berhubungan dengan brine (contoh: Atacama, Uyuni, Salta) dan endapan lempung (contoh: Li-clay di Sonora, Nevada, Li-tuff di Puno, dan jadarit di Serbia, [8]).

Penelitian ini bertujuan untuk melanjutkan hasil penelitian sebelumnya, terutama untuk mengetahui korelasi dari LTJ dan lithium dengan unsur logam lain pada Lusi, komposisi mineral dan geokimia. Analisa mineralogi dan geokimia pada sampel Lusi dilakukan dengan XRD, mikroskop optik refleksi dan elektron (SEM-EDS), analisa total karbon organik (TOC), serta kelimpahan unsur logam dan tanah jarang.

GEOLOGI REGIONAL DAERAH LUSI

Daerah Lusi terletak di cekungan busur belakang dari Jawa Timur, yang tersusun akibat pemekaran dimana deposisi endapan klastik dan karbonat mengendap pada umur Eosen hingga awal Oligosen. Material yang terbentuk di lingkungan marin dengan umur Plio-Pleistosen hingga Pleistosen yang tersusun oleh batupasir, batulumpur, dan batulanau, secara geologi regional, daerah ini termasuk ke dalam zona depresi Kendeng. Lusi termasuk ke dalam rangkaian gunung lumpur yang berada di sekitar sesar Watukosek dengan arah Barat Daya-Timur Laut yang berawal dari kompleks gunung api Arjuno Welirang [8]. Gunung lumpur (*mud volcano*) di sekitar Lusi diantaranya Porong (Timurlaut Lusi), Kalang Anyar dan Pulungan (Sedati, Sidoarjo), Gunung Anyar (Surabaya), Bleduk Kuwu dan Keradenan (Purwodadi), Wringin Anom/ Pengangson (Gresik), Semolowaru (Surabaya), Dawar Blandong (Mojokerto) dan lainnya [8]. Adanya kehadiran *overpressure* pada batuan sedimen akibat adanya sedimentasi yang tinggi, laju pembebanan subsiden yang tinggi, serta maturasi dari material organik dapat membuat gunung lumpur terbentuk.

METODOLOGI

Empat belas (14) sampel meliputi sebelas (11) sampel di dalam tanggul dan tiga (3) sampel di luar tanggul (Gambar-1). Pengambilan sampel dilakukan pada musim kemarau pada bulan April 2021. Komposisi mineral ditentukan pada sampel butiran dengan menggunakan mikroskop optik Zeiss Axio Imager A2m dan mikroskop elektron JEOL-JSM-6510LV.

Analisa difraksi sinar-X pada lima (5) sampel dilakukan dengan menggunakan Rigaku Smart Lab dengan rentang pencarian 2θ antara 15° - 65° dengan menggunakan anoda Cu ($1,54059\text{ Angstrom}$), step size $0,01^\circ$, voltase 40 keV dengan arus 30 mA . Difraktogram sinar-X dianalisa dengan menggunakan International Centre for Diffraction Database (ICDD) PDF-4 and PDXL software. Piranti lunak Fityk 1.3.1 (<http://fityk.nieto.pl>) digunakan untuk melakukan pengolahan spektra difraksi sinar-X. Analisa difraksi sinar-X dilakukan di Laboratorium Hidrogeologi dan Hidrogeokimia, Fakultas Teknik Pertambangan dan Perminyakan, Institut Teknologi Bandung.

Lima (5) sampel digerus hingga lewat ukuran 200-mesh untuk dianalisa dengan menggunakan *Induced Coupled Plasma-Mass Spectroscopy* (ICP-MS) dan *Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES) pada Laboratorium Intertek, Indonesia. Enam puluh (60) unsur mencakup unsur utama, unsur jejak, dan unsur tanah jarang. Dua (2) sampel dianalisa untuk mengetahui kandungan total karbon organik (Total Organic Carbon - TOC). Pengukuran TOC dilakukan dengan menggunakan Leco Analyzer di laboratorium BSI, Indonesia.

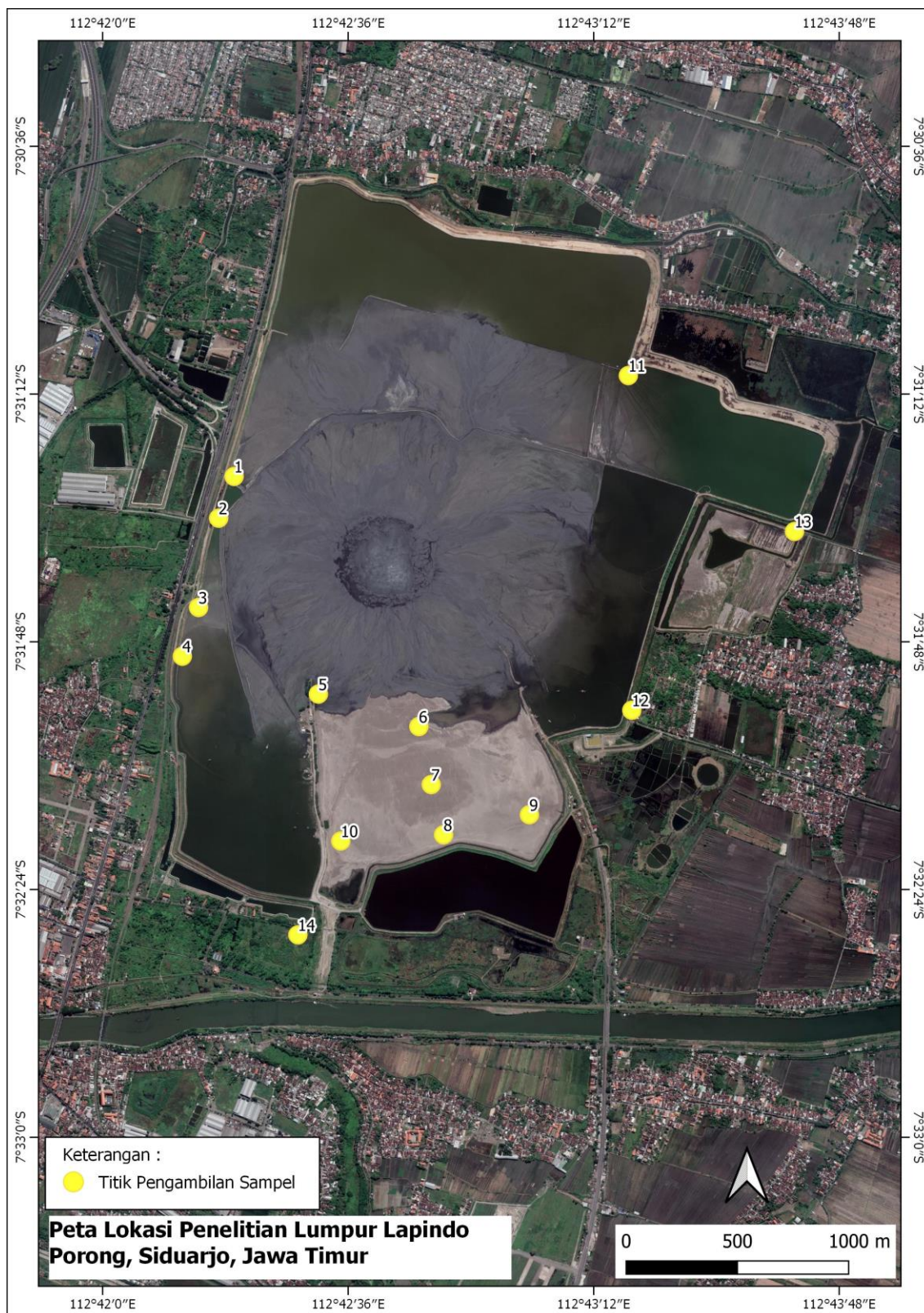
HASIL DAN DISKUSI

Untuk dapat mengidentifikasi mineral pada difraktogram, material amorf dianulir dengan melakukan *curve fitting*. Material amorf umumnya akan membuat difraktogram dari sampel menjadi berbentuk punuk (*hump-shaped*) yang menyebar pada dua theta kurang dari 10° (Gambar-2). Kuarsa dan Ca-feldspar (anortit) merupakan mineral yang mendominasi pada sampel Lusi, kelimpahan kedua mineral tersebut dari 37 g/100g (sampel L9) dan dapat mencapai 75 g/100g (contoh sampel 11) Mineral filosilikat yang umum dijumpai adalah muskovit, ($1,8\text{--}46\text{ g/100g}$), kaolinit ($1\text{--}28\text{ g/100g}$) dengan minor hydrotalcite ($<10\text{ g/100g}$, Tabel-2).

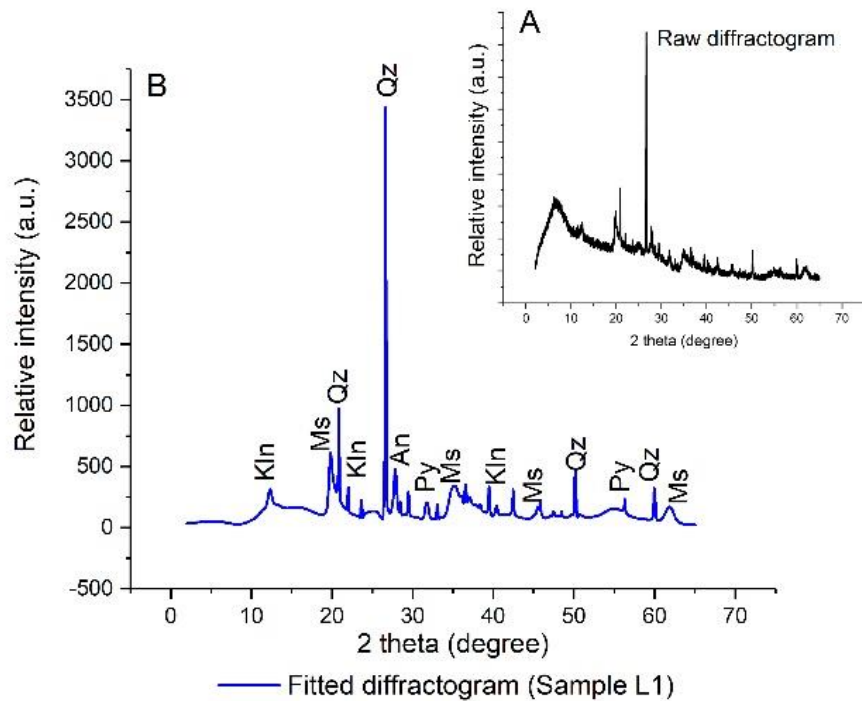
Analisa difraksi sinar-X dan Total Organic Carbon (TOC) pada sampel Lusi ditunjukkan pada Tabel-1 menunjukkan bahwa sampel Lusi mempunyai karakteristik total karbon organik kurang dari 1 g/100g . Tabel-2 menunjukkan kelimpahan unsur pada sampel Lusi. Sampel Lusi dicirikan dengan konsentrasi beberapa unsur yang, seperti unsur lithium ($60\text{--}105\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$), titanium ($4250\text{--}4700\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$). Unsur belerang dijumpai beragam, berkisar dari $2030\text{--}7840\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$. Keberadaan unsur sulfur ini dikonfirmasi dari hasil analisa difraksi sinar-X, yang menunjukkan bahwa mineral sulfida, pirit, teridentifikasi pada sampel L1 melalui studi difraksi sinar-X. Kelimpahan unsur logam seperti seng, lithium dan titanium pada sampel Lusi melampaui kelimpahannya secara natural di alam, yaitu sebesar $67\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ untuk seng, $21\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ untuk unsur lithium dan $3836\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ untuk unsur titanium. [10].

Total REE (REE+Y+Sc) berkisar antara 128–148 $\mu\text{g g}^{-1}$, dimana nilai ini masih lebih rendah dibanding kelimpahan unsur tanah jarang yang ada di kerak bumi 183 $\mu\text{g g}^{-1}$. Logam kromium, nikel, tembaga dari sampel Lusi juga mempunyai kelimpahan lebih rendah dibandingkan kerak bumi. Secara lengkap, perbandingan dari masing-masing unsur ditunjukkan pada **Tabel 2**.

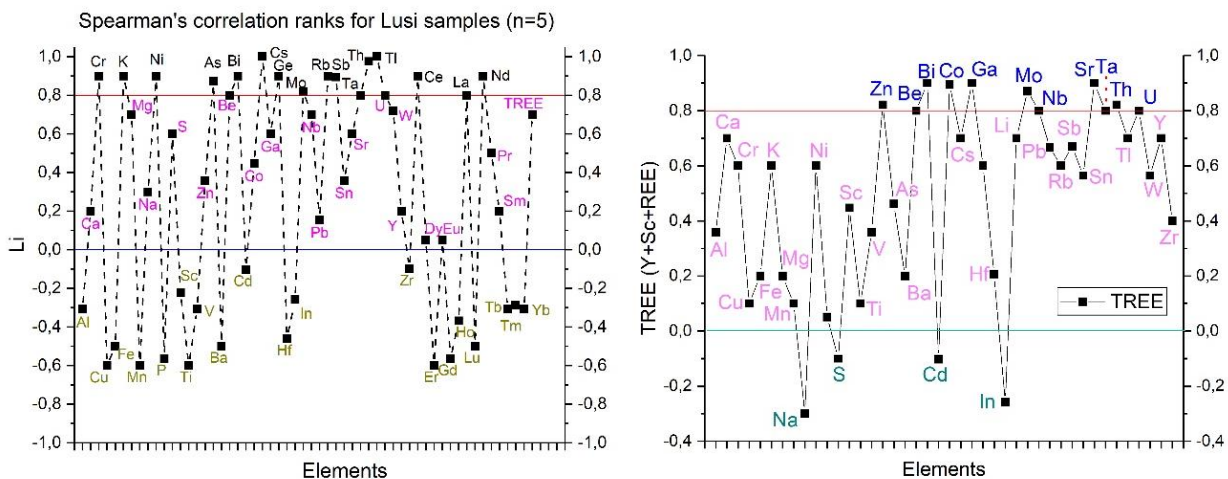
Keterdapatn lithium pada Lusi Lapindo berkorelasi kuat ($>0,8$) dengan elemen tanah jarang (**Gambar-3**), terutama unsur *light rare earth elements* seperti lanthanum, cerium, dan neodymium. Unsur tanah jarang mempunyai korelasi tinggi ($r >0,8$) dengan Zn, Be, Bi, Co, Ga, Mo, Nb, Sr, Th, dan U, sedangkan Na, S, Cd, dan In berkorelasi lemah dengan REE.



Gambar-1. Lokasi pengambilan sampel Lusi. Kode sampel pengujian merujuk pada nomor sampel yang ada pada peta lokasi penelitian.



Gambar-2. Contoh difraktogram pada sampel L1 (A) sebelum dan (B) sesudah dilakukan proses *fitting*.



Gambar-3. Korelasi Spearman's antara unsur Lithium dan REE (LTJ) dengan unsur lain pada sampel Lusi (n=5).

Tabel 1. Analisa difraksi sinar-X sampel Lusi.

Sampel	1	6	7	9	11
Satuan	g 100g ⁻¹	g 100g ⁻¹	g 100g ⁻¹	g 100g ⁻¹	g 100g ⁻¹
Kuarsa	34	5,9	44	-	36
Halit	-	-	4,1	-	-
Anortit	37	41,6	21	37	39
Hydro-talcite	-	-	9,8	-	3,1
Kaolinit	20	6,5	20	28	1
Muskovit	6	46	1,8	35	13
Maghemit	-	-	-	0,5	-
Mg-horn blende	-	-	-	-	7,6
Pirit	3,6	-	-	-	-
TOC			0,51		0,51

Keterdapatan lithium pada Lusi Lapindo berkorelasi kuat ($>0,8$) dengan elemen tanah jarang (**Gambar-3**), terutama unsur *light rare earth elements* seperti lanthanum, cerium, dan neodymium. Unsur tanah jarang mempunyai korelasi tinggi ($r > 0,8$) dengan Zn, Be, Bi, Co, Ga, Mo, Nb, Sr, Th, dan U, sedangkan Na, S, Cd, dan In berkorelasi lemah dengan REE.

Elemen tanah jarang (TREE) mempunyai korelasi tinggi (korelasi $\geq 0,80\%$) dengan unsur Zn, Be, Bi, Co, Ga, Mo, Nb, Sr, Th, dan U. Elemen tanah jarang memiliki korelasi yang lemah dengan Na, S, Cd, dan In (**Gambar-3**). Diagram REE dinormalisasi dengan Post Archean Australian Shale PAAS [11]. Hasil normalisasi data REE pada sampel Lusi dibandingkan dengan data [6]. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pola REE dari penelitian ini mempunyai kesamaan pola, dimana sampel hasil normalisasi didominasi oleh *light REE* (Sc, La-Eu) dibandingkan *heavy REE* (Y, Gd-Lu, **Gambar 4**).

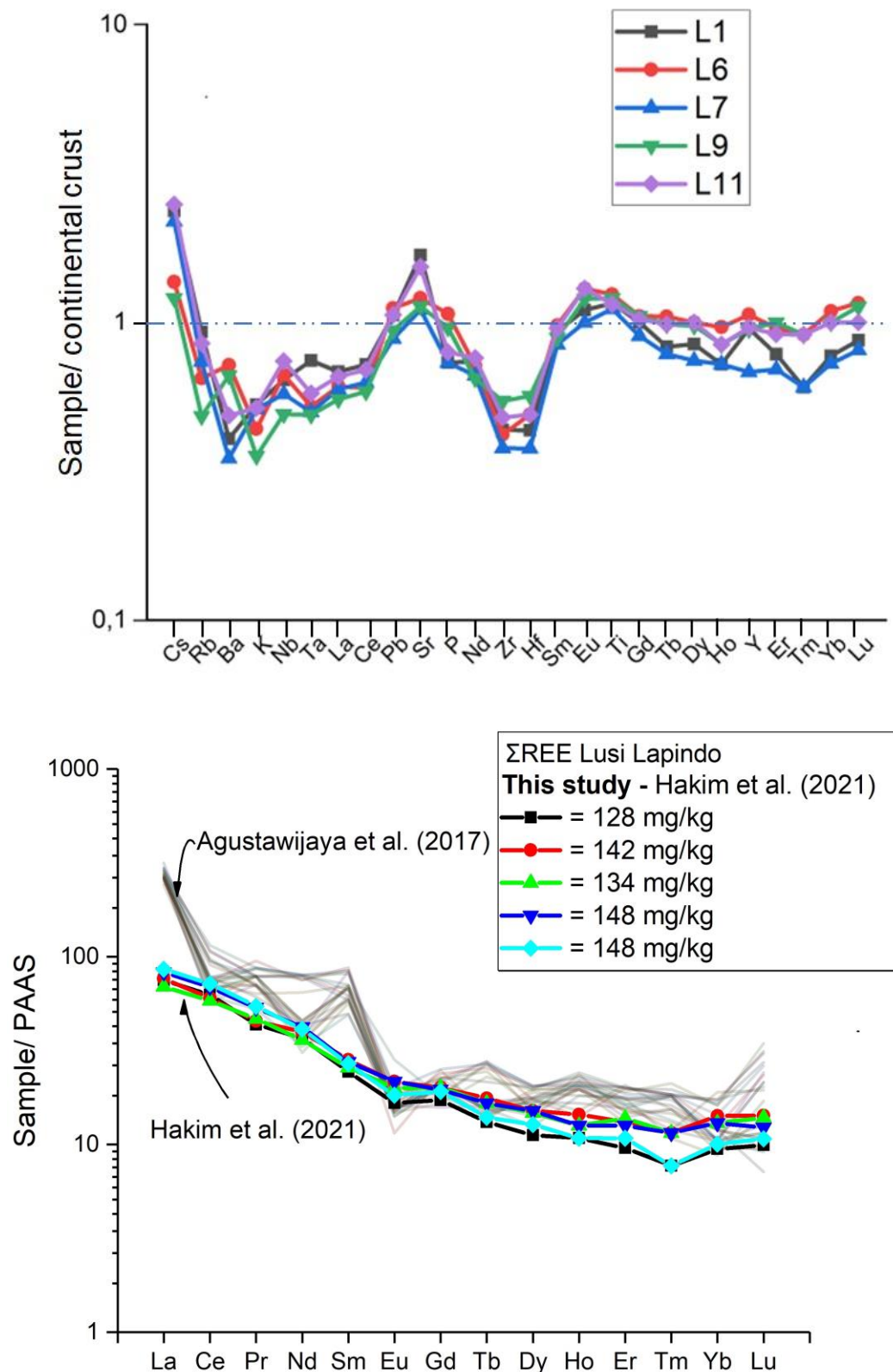
Tabel 2. Kelimpahan unsur pada sampel Lusi.

Unsur	Satuan	Kode sampel					Kerak bumi	DL*	Satuan
		1	6	7	9	11			
Ti	$\mu\text{g g}^{-1}$	4450	4760	4250	4630	4420	3836	5	$\mu\text{g g}^{-1}$
Al	$\mu\text{g g}^{-1}$	96600	102000	89200	100000	100000	81512	50	$\mu\text{g g}^{-1}$
Fe	$\text{g } 100\text{g}^{-1}$	5	6	5	5,76	5	45	0	$\text{g } 100\text{g}^{-1}$
Mn	$\mu\text{g g}^{-1}$	927	1200	898	1340	981	775	1	$\mu\text{g g}^{-1}$
Mg	$\mu\text{g g}^{-1}$	14500	13000	14200	9870	13900	14954	20	$\mu\text{g g}^{-1}$
Ca	$\mu\text{g g}^{-1}$	17800	28900	17400	17700	21900	25657	50	$\mu\text{g g}^{-1}$
Na	$\mu\text{g g}^{-1}$	13900	12500	21800	16900	17300	24260	20	$\mu\text{g g}^{-1}$
K	$\mu\text{g g}^{-1}$	12300	10200	11900	8280	12000	23243	20	$\mu\text{g g}^{-1}$
P	$\mu\text{g g}^{-1}$	480	700	480	630	520	655	50	$\mu\text{g g}^{-1}$
Li	$\mu\text{g g}^{-1}$	89,70	61,10	88,70	60,80	105,00	21,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Be	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,50	1,20	1,10	1,00	1,30	2,10	0,50	$\mu\text{g g}^{-1}$
S	$\mu\text{g g}^{-1}$	7470	2340	7840	2030	7040	621	50	$\mu\text{g g}^{-1}$
Sc	$\mu\text{g g}^{-1}$	18,0	19,0	17,0	18,0	18,0	14,0	1,0	$\mu\text{g g}^{-1}$
V	$\mu\text{g g}^{-1}$	134,0	167,0	133,0	143,0	143,0	97,0	1,0	$\mu\text{g g}^{-1}$
Cr	$\mu\text{g g}^{-1}$	47,0	31,0	41,0	24,0	43,0	92,0	5,0	$\mu\text{g g}^{-1}$
Co	$\mu\text{g g}^{-1}$	21,00	21,00	17,00	19,00	21,00	17,30	1,00	$\mu\text{g g}^{-1}$
Ni	$\mu\text{g g}^{-1}$	23,00	16,00	20,00	14,00	21,00	47,00	1,00	$\mu\text{g g}^{-1}$
Cu	$\mu\text{g g}^{-1}$	28,00	42,00	25,00	58,00	29,00	28,00	1,00	$\mu\text{g g}^{-1}$
Zn	$\mu\text{g g}^{-1}$	88,00	104,00	82,00	88,00	107,00	67,00	1,00	$\mu\text{g g}^{-1}$
Ga	$\mu\text{g g}^{-1}$	21,50	20,40	16,90	18,60	20,60	17,50	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Ge	$\mu\text{g g}^{-1}$	2,00	1,60	1,90	1,70	2,10	1,40	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
As	$\mu\text{g g}^{-1}$	12,00	9,00	12,00	10,00	13,00	4,80	1,00	$\mu\text{g g}^{-1}$
Se	$\mu\text{g g}^{-1}$	bdl	1,00	bdl	bdl	bdl	0,09	1,00	$\mu\text{g g}^{-1}$
Te	$\mu\text{g g}^{-1}$	bdl	bdl	0,10	bdl	bdl		0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Rb	$\mu\text{g g}^{-1}$	78,10	54,50	62,00	40,70	71,50	84,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Sr	$\mu\text{g g}^{-1}$	539,0	386,0	353,0	362,0	492,0	320,0	0,5	$\mu\text{g g}^{-1}$
Y	$\mu\text{g g}^{-1}$	20,00	22,30	14,30	19,90	20,20	21,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Zr	$\mu\text{g g}^{-1}$	84,00	81,10	73,00	105,00	92,50	193,00	0,50	$\mu\text{g g}^{-1}$
Nb	$\mu\text{g g}^{-1}$	7,70	8,00	6,90	5,90	8,90	12,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Mo	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,30	1,30	1,10	1,00	1,40	1,10	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Ag	$\mu\text{g g}^{-1}$	bdl	0,10	bdl	bdl	0,10	53,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,08	0,19	0,13	0,10	0,13	0,09	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$
In	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,06	0,07	bdl	0,07	0,07	0,06	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$
Sn	$\mu\text{g g}^{-1}$	2,00	2,30	1,80	1,60	2,00	2,10	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Sb	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,50	0,50	0,50	0,40	0,60	0,40	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Cs	$\mu\text{g g}^{-1}$	11,60	6,70	10,70	5,90	12,20	4,90	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Ba	$\mu\text{g g}^{-1}$	254,00	449,00	218,00	414,00	304,00	624,00	1,00	$\mu\text{g g}^{-1}$
La	$\mu\text{g g}^{-1}$	21,20	18,90	18,50	17,10	20,40	31,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Ce	$\mu\text{g g}^{-1}$	45,40	38,00	39,60	36,90	43,60	63,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Pr	$\mu\text{g g}^{-1}$	5,24	4,38	4,19	4,50	5,15	7,10	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$
Nd	$\mu\text{g g}^{-1}$	20,00	19,30	17,90	17,50	20,50	27,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Sm	$\mu\text{g g}^{-1}$	4,20	4,40	3,80	4,00	4,30	4,50	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Eu	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,10	1,30	1,00	1,20	1,30	1,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Gd	$\mu\text{g g}^{-1}$	4,00	4,20	3,60	4,20	4,10	4,00	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Tb	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,53	0,67	0,50	0,63	0,63	0,64	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$
Dy	$\mu\text{g g}^{-1}$	3,30	3,90	2,90	3,80	3,90	3,90	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Ho	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,60	0,80	0,60	0,70	0,70	0,83	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Er	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,80	2,20	1,60	2,30	2,10	2,30	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Tm	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,20	0,30	0,20	0,30	0,30	0,33	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Yb	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,70	2,40	1,60	2,20	2,20	2,20	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Lu	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,27	0,36	0,25	0,35	0,31	0,31	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$
Hf	$\mu\text{g g}^{-1}$	2,30	2,60	2,00	3,00	2,60	5,30	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Ta	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,67	0,47	0,45	0,44	0,52	0,90	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$
W	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,80	1,20	1,40	1,40	1,60	1,90	0,10	$\mu\text{g g}^{-1}$
Re	$\mu\text{g g}^{-1}$	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,00	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$
Tl	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,40	0,30	0,31	0,28	0,44	0,90	0,02	$\mu\text{g g}^{-1}$
Pb	$\mu\text{g g}^{-1}$	18,00	19,00	15,00	16,00	18,00	17,00	1,00	$\mu\text{g g}^{-1}$
Bi	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,37	0,32	0,29	0,23	0,39	0,16	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$

Unsur	Satuan	Kode sampel					Kerak bumi	DL*	Satuan
		1	6	7	9	11			
Th	$\mu\text{g g}^{-1}$	8,34	6,77	6,77	6,34	8,49	10,50	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$
U	$\mu\text{g g}^{-1}$	2,05	1,63	1,54	1,29	1,94	2,70	0,05	$\mu\text{g g}^{-1}$
TREE**	$\mu\text{g g}^{-1}$	147,54	142,41	127,54	133,58	147,69	183,11	-	$\mu\text{g g}^{-1}$

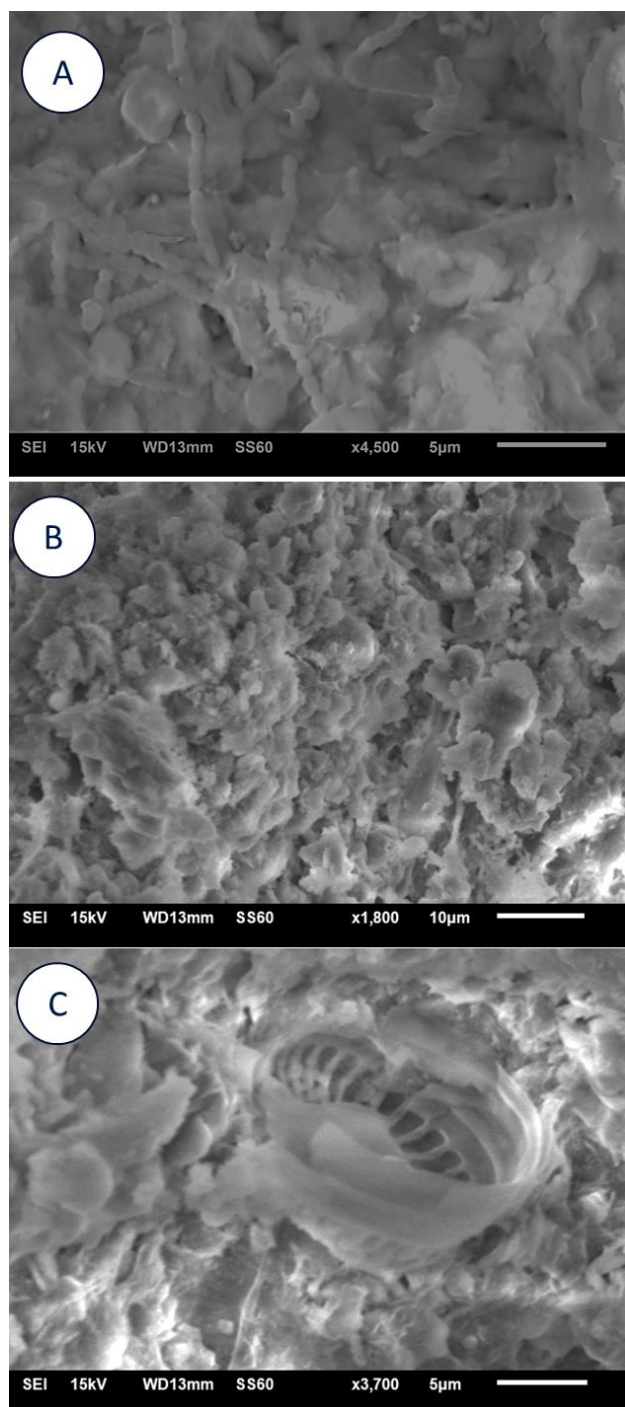
Catatan: *DL=batas deteksi. Unsur yang diukur dengan ICP-OES adalah Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sc, Ti, V, Zn; unsur lain diukur dengan ICP-MS. *Kelimpahan kerak bumi berdasarkan [10] Rudnick et al. [10].

**TREE=REE+Y+ Sc.



Gambar 4.-Pola geokimia dari sampel Lusi Lapindo. Gambar atas dinormalisasi dengan [10]. *Post Archean Australian Shale* (PAAS [11]), garis abu-abu hasil penelitian [6].

Morfologi mineral diamati dengan menggunakan mikroskop electron pada lumpur yang telah dikeringkan. Hasil fotomikrograf ditunjukkan pada **Gambar-5**. Pada **Gambar-5A**, mineral aluminosilikat terkayakan oleh kalsium, menunjukkan tekstur menyerupai rantai (*chain*), teramati pada sampel L-5. Analisa semi-kuantitatif dengan EDS menunjukkan adanya peak klorin yang teridentifikasi pada spektra (6,78 g/100g). Hal ini berbeda dengan Fe-aluminosilikat yang mempunyai tekstur berlapis yang mempunyai kandungan klorin rendah (0,6 g/100g) pada sampel L-9 **Gambar-5B**. Pada sampel ini, dijumpai juga foraminifera (**Gambar-5C**) pada batuserpih.



Gambar-5. Foto elektron dari sampel Lusi. (A) Ca-aluminosilikat yang mengandung klorin (~7 g/100g EDS detektor, sampel titik L-5). (B) Fe-aluminosilikat dengan klorin rendah (~0.6 g/100g EDS). Mineral lempung menunjukkan tekstur berlapis. Sampel L-9. (C) Foraminifera pada batuserpih. Sampel L-9.

Mineral sulfat (gypsum/ anhidrit?) dijumpai berdasarkan spektra EDS. Kedua mineral sulfat di atas tidak dapat dibedakan mengingat sampel telah dipreparasi dengan cara mengeringkan hingga temperatur 110 derajat Celsius. Pengeringan ini membuat komposisi mineral dapat berubah, dari semua gypsum menjadi anhidrit. Secara umum, mineral sulfat yang diidentifikasi mempunyai habit tabular dan berukuran lempung. Lithium dapat masuk ke dalam kisi-kisi mineral lain, seperti pada filosilikat membentuk mineral seperti petalit [$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$], mika kaya lithium [lepidolite $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si}, \text{Rb})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$], atau pada inosilikat, antara lain piroksen lithium [spodumene - $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$]. Pada kasus Lapindo, mineral di atas mungkin tidak dijumpai. Adanya klorida dan fluorin yang tersedia di system serta keberadaan lithium memungkinkan terbentuknya mineral dengan ikatan ion Li-F ataupun Li-Cl. Mineral garam ini dimungkinkan muncul dan merupakan unsur yang menarik untuk dilakukan eksplorasi lebih lanjut karena mengalami pengayaan dan kemungkinan berikatan membentuk garam lithium klorida atau dengan fluorida. Unsur tanah jarang, walaupun mengalami pengayaan, dengan kondisi ilmu pengetahuan saat ini bukan merupakan target utama untuk kegiatan eksplorasi lanjutan.

Mineral yang diduga menjadi sumber dari lithium dan stronsium adalah mineral filosilikat, diduga sebagai mika dan kaolinit. Mika dapat membentuk pseudomorf dari feldspar pada batuan yang berkomposisi asam dapat membuat konsentrasi unsur seperti stronsium dan lithium meningkat pada batuan atau sedimen [12]. Hal ini dikonfirmasi dari penelitian kali ini, dimana semua sampel Lusi mengandung muskovit dan kaolinit dengan kelimpahan berkisar antara 2-46%. Mineral sulfida yang dijumpai adalah pirit (XRD sampel L1, 3,6 g/100g) dan absen pada sampel lain. Pirit diduga terbentuk sebagai mineral autigenik pada lingkungan sedimen. Mineral sulfat, seperti gypsum/ anhidrit teridentifikasi dari pengamatan mikroskop electron, mengindikasikan proses pelindian dari larutan sulfat baik pada atmosferik dan membentuk mineral sulfat secara sekunder.

Hasil penelitian ini tidak menunjukkan adanya anomali cerium dan europium, seperti yang ditunjukkan pada sampel yang diambil oleh [6]. Perbedaan yang nampak adalah konsentrasi sampel Lusi yang dianalisa oleh [6] menunjukkan kelimpahan REE yang lebih tinggi dibandingkan dengan penelitian ini. Tidak ada anomali europium dan cerium pada sampel penelitian kali ini, berbeda dengan sampel penelitian sebelumnya [6].

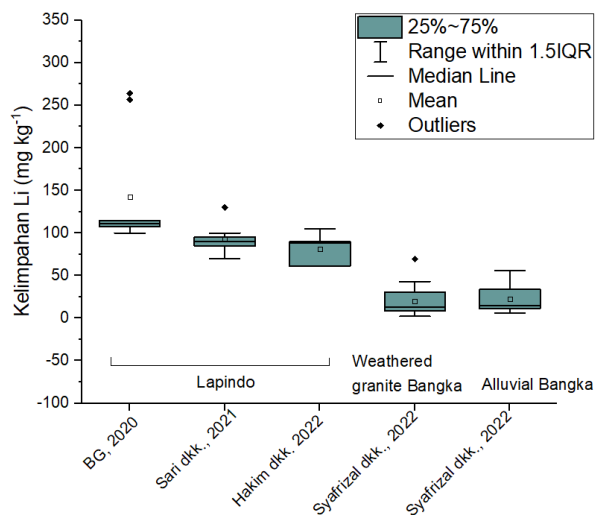
Hal ini menunjukkan bahwa material Lusi yang diambil pada penelitian sebelumnya cenderung mengandung *light rare-earth elements* dibanding dengan sampel yang diambil pada penelitian ini. Litologi dari sampel sama, ditunjukkan kesamaan pola LREE > HREE setelah dilakukan normalisasi. Hal ini diduga berhubungan dengan komposisi material diduga batuan sedimen berupa batuserpih yang mempunyai variabilitas dari kandungan elemen tanah jarang. [7] menunjukkan potensi lithium berkisar 99-280 $\mu\text{g g}^{-1}$, serta stronsium dengan kadar 255-650 $\mu\text{g g}^{-1}$. Hasil ini dikuatkan pada penelitian ini, dimana lithium mencapai 105 $\mu\text{g g}^{-1}$, sedangkan stronsium berkisar antara 353-539 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Al-filosilikat (kaolinit) umum dijumpai pada sampel Lusi Lapindo. Al-filosilikat dapat menangkap REE melalui proses substitusi ion [13] Lanthanida trivalent

berkorelasi kuat dengan klorida (Cl^-) pada pH netral, sehingga lempung dengan kelimpahan Cl tinggi diduga dapat menjadi host REE (**Gambar-4**). Elemen tanah jarang juga mungkin dijumpai terabsorpsi dalam mineral lempung (umumnya sebagai kaolinit dan halloysite), serta oksida, melalui proses penggantian structural, terutama pada bagian (*sites*) yang mengalami defek, serta melalui substitusi ion (contoh: Al^{3+} untuk Si^{4+} , Fe^{3+} untuk Al^{3+}), serta disolusi pada fosfat, karbonat, dan koloid [14].

Mineral pembawa unsur tanah jarang pada Lusi tidak dapat diidentifikasi secara mikroskopis, mengingat keterbatasan unsur tanah jarang berhubungan dengan pertukaran ion melalui proses adsorpsi (ion-adsorption deposit) pada mineral-mineral lempung. Mineral ini tidak dapat diidentifikasi, karena pertukaran unsur dengan valensi 3+ berlangsung dalam skala ion. Beberapa area di Indonesia berpotensi untuk mengandung keterbatasan REE sebagai tipe ion adsorpsi, terutama pada batuan granitoid yang berkomposisi asam [14,15], regolith vulkanik [17], red mud [18]. Pengayaan unsur *Large Ion Lithophile Elements* (LILE) seperti Cs, Sr, Pb serta defisiensi unsur Nb dan Ta menunjukkan perunut dari proses dehidrasi dari slab dari kerak bumi yang terbawa ke mantel [19]. Pengayaan unsur Pb, dapat berasal dari antropogenik, dapat juga menunjukkan kontaminasi pada kerak bumi (*crustal contamination*) pada batuan selama proses siklus batuan [20].

Kelimpahan lithium yang diuji pada kali ini jika dibandingkan dengan studi [7] dan [21], berkisar antara $110 \mu\text{g g}^{-1}$ (rentang antara $60\text{-}264 \mu\text{g g}^{-1}$ **Gambar-6**). Batuan lapukan granit dan endapan alluvial dari Bangka mempunyai kelimpahan yang lebih kecil dibandingkan dengan sampel Lusi [22-23].



Gambar-6. Kelimpahan lithium pada lumpur Sidoarjo dibandingkan dengan studi lain [7],[21-23].

Pola REE dan TOC hasil studi ini mendukung penelitian sebelumnya bahwa Lusi berkomposisi batuserpih (*shale*, 6). Hal ini didukung oleh analisa SEM yang menunjukkan keterbatasan foraminifera (**Gambar-5C**). Plankton foraminifera ini sebelumnya telah diidentifikasi [8] sebagai *Globorotalia* yang dijumpai pada lumpur di permukaan. Foraminifera ini mencirikan batuserpih pada kedalaman 4000-6000 feet dari hasil pemboran Banjarpanji-1 (Lapindo-Brantas). Batuserpih ini terbentuk pada lingkungan regresi dan menjadi pentarikh umur Pleistosen.

Secara genesa, endapan lithium di Lapindo tidak berhubungan dengan endapan pegmatit, melainkan dapat berasal dari dua kemungkinan: (i) batuserpih telah mengalami pengayaan lithium dan tidak berhubungan dengan adanya *brine* yang menjadi sumber minyak bumi dan gas (*co-genetic*), atau (ii) adanya *brine* yang kaya akan lithium mengalami proses adsorpsi ke dalam lempung, sehingga lumpur yang terakumulasi mengalami pengayaan lithium (*post-genetic*). Hipotesa pertama dapat diuji dengan melakukan pengujian geokimia pada batuserpih Formasi Kalibeng yang tersingkap di lokasi dan melihat kelimpahan lithium dan unsur lain pada sampel tersebut. Jika batuserpih tersebut mempunyai kelimpahan tinggi, maka lithium selain dapat ditambang dari lumpur Sidoarjo, maka dapat ditambang dari lokasi tempat batuserpih tersebut tersingkap. Jika setelah dilakukan pengujian geokimia ternyata dijumpai unsur lithium tidak mengalami pengayaan, maka *brine* merupakan sumber pengayaan lithium pada lumpur Sidoarjo (*post-genetic*).

Heterogenitas unsur lithium secara vertikal dan horizontal perlu diketahui sebagai salah satu pertimbangan untuk eksplorasi di masa mendatang, mengingat lithium terdapat pada endapan lempung dan bukan sebagai mineral (misalkan pengayaan lithium piroksen pada spodumen). Saat ini belum ada cut-off grade dari endapan lithium dari endapan di Indonesia, sehingga penentuan secara geostatistik, berdasarkan distribusi populasi dapat menjadi dasar penentuan kadar ekonomis.

KESIMPULAN

Erupsi lumpur Sidoarjo sejak 2006 hingga saat ini membawa lumpur yang terus bertambah seiring dengan berjalannya waktu. Penelitian ini menunjukkan komposisi mineral dan geokimia sampel Lusi Lapindo dari lokasi di area tanggul didominasi oleh mineral silikat, terutama mineral filosilikat seperti muskovit dan mineral (kaolinit) yang dapat mengakomodir REE. REE dapat teradsorpsi melalui pertukaran ion, sehingga mineral pembawa REE tidak dapat diamati secara makroskopis. Kelimpahan unsur lithium pada sampel Lusi Lapindo lebih tinggi dibandingkan kelimpahan di alam, diduga berhubungan dengan kelimpahan mineral muskovit. Diagram REE dan foraminifera pada sampel Lusi sama dengan sampel batuserpih yang berumur Pleistosen. Hasil penelitian ini menunjukkan lithium merupakan unsur yang lebih menarik dilanjutkan untuk eksplorasi secara sistematis di masa mendatang dibandingkan eksplorasi unsur tanah jarang, mengingat pengayaan yang lebih tinggi dibanding batuan asalnya. Beberapa unsur tanah jarang mengalami pengayaan, walaupun secara umum kelimpahannya tidak terlalu signifikan. Penelitian selanjutnya disarankan dapat difokuskan unsur lithium, bukan pada unsur tanah jarang.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih atas pendanaan yang diberikan melalui PPMI (Penelitian dan Pengabdian Masyarakat ITB) 2021 kepada Kelompok Keahlian Eksplorasi Sumber Daya Bumi FTTM ITB. Viki Vintaru, Fajar Djihad, Rifki dan Periska Rasma membantu selama proses survey. Terima kasih kepada Editor (Romla Noor, Yuniar Siska, Ahmad Ali Syafi'i) dan reviewer anonim atas masukan untuk tulisan ini.

DAFTAR ACUAN

- [1] Reichl, M.; Schatz, M. World Mining Data 2021; Federal Ministry of Agriculture, Regions and Tourism Republic of Austria: Vienna, 2021, ISBN 978-3-901074-50-9.
- [2] Mazzini, A.; Nermoen, A.; Krotkiewski, M.; Podladchikov, Y.; Planke, S.; Svensen, H. Strike-slip faulting as a trigger mechanism for overpressure release through piercement structures. Implications for the Lusi mud volcano, Indonesia. *Marine and Petroleum Geology* 2009, 26, 1751–1765.
- [3] Mazzini, A.; Svensen, H.; Akhmanov, G.G.; Aloisi, G.; Planke, S.; Malthe-Sørensen, A.; Istadi, B. Triggering and dynamic evolution of the LUSI mud volcano, Indonesia. *Earth and Planetary Science Letters* 2007, 261, 375–388.
- [4] Tingay, M.; Heidbach, O.; Davies, R.; Swarbrick, R. Triggering of the Lusi mud eruption: Earthquake versus drilling initiation. *Geology* 2008, 36, 639–642.
- [5] Manga, M.; Brumm, M.; Rudolph, M.L. Earthquake triggering of mud volcanoes. *Marine and Petroleum Geology* 2009, 26, 1785–1798.
- [6] Agustawijaya, D.S.; Karyadi, K.; Krisnayanti, B.D.; Sutanto, S. Rare earth element contents of the Lusi mud: An attempt to identify the environmental origin of the hot mudflow in East Java–Indonesia. *Open Geosciences* 2017, 9, 689–706.
- [7] Awaludin, M. Kandungan Mineral Ekonomis pada Lumpur Sidoarjo: Potensi dan Peluang Pemanfaatannya: Badan Geologi Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral. Surabaya, April 3, 2020.
- [8] Howell, R.J.; Lagos, L.; de los Hoyos, C.R.; Declercq, J. Classification and Characteristics of Natural Lithium Resources. *Elements* 2020; 16 (4): 259–264.
- [9] Sawolo, N.; Sutriyono, E.; Istadi, B.P.; Darmoyo, A.B. The LUSI mud volcano triggering controversy: Was it caused by drilling? *Marine and Petroleum Geology* 2009, 26, 1766–1784.
- [10] Rudnick, R.L.; Gao, S.; Holland, H.D.; Turekian, K.K.; others. Composition of the continental crust. *The crust* 2003, 3, 1–64.
- [11] Pourmand, A.; Dauphas, N.; Ireland, T.J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology* 2012, 291, 38–54.
- [12] Guimarães, F.S.; de Oliveira, Anna Luiza Rocha; Amorim, L.E.D.; Rios, F.J.; Lehmann, B.; Hernández, C.R.; Moraes, R. Lithium-mica composition as pathfinder and recorder of Grenvillian-age greisenization, Rondonia Tin Province, Brazil. *Geochemistry* 2021, 125737.
- [13] Chakhmouradian, A.R.; Wall, F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements* 2012, 8, 333–340.
- [14] Borst, A.M.; Smith, M.P.; Finch, A.A.; Estrade, G.; Villanova-de-Benavent, C.; Nason, P.; Marquis, E.; Horsburgh, N.J.; Goodenough, K.M.; Xu, C. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature communications* 2020, 11, 1–15.
- [15] Setiawan, I. Towards the challenging REE exploration in Indonesia. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018; p 12075.
- [16] Syafrizal, S.; Hede, A.N.H.; Hakim, A.Y.A.; Permatasari, M.I. Identifikasi Keberadaan Rare Earth Elements Tipe Ion Adsorption pada Lempung: Sampel dari Muntok dan Lubuk Besar, Pulau Bangka. *Jurnal GEOSAPTA* 2021, 7, 125–132.
- [17] Godang, S.; Idrus, A.; Priadi, Fadlin, Bambang; Basuki, N.I. Saprolitization's Characteristics of Rare Earth Elements in Volcanic Regolith on Drill Core #65 in Western Sulawesi, Indonesia. *AJAS* 2019, 7.
- [18] Hakim, A.Y.A.; Sunjaya, D.; Yudaprawira, P.; Indriati, T.; Hede, A.N.H. Investigation of Rare Earth Elements in Lateritic Bauxite and Red Mud, West Kalimantan, Indonesia. *Deutsche Mineralogische Gesellschaft* 2020, 1, 14.
- [19] Hakim, A.Y.A.; Melcher, F.; Prochaska, W.; Meisel, T.C. Magmatic and metamorphic evolution of the Latimojong Metamorphic Complex, Indonesia. *Journal of Asian Earth Sciences* 2022, 227, 105095.
- [20] Hakim, A.Y.A.; Melcher, F.; Prochaska, W.; Bakker, R.; Rantitsch, G. Formation of epizonal gold mineralization within the Latimojong Metamorphic Complex, Sulawesi, Indonesia: Evidence from mineralogy, fluid inclusions and Raman spectroscopy. *Ore Geology Reviews* 2018, 97, 88–108.
- [21] Sari, N.; Warmada, I.W.; Anggara, F. The potential of lithium enrichment in Lapindo Brantas, Mount Anyar, and Buncitan Mud Volcanoes, Sidoarjo District, East Java Province. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science* 851(1):012040. 2021.
- [22] Syafrizal; Rasma, P.; Hakim, A.Y.A. Potential REE-Li resources in lateritic granite in Indonesian granitoid formations: A review. *IOP Conference Series: Earth Environmental Science* 103 (1):012032. 2022.
- [23] Syafrizal; Hakim, A.Y.A.; Sulastri, A. Geochemical Distribution of REE and Grain Size Analysis of Heavy Mineral Associated with Tin Placer-Type Deposit, Bangka. *IOP Conference Series: Earth Environmental Science* 103 (1):012008. 2022.